

**BREVET D'INVENTION****MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE**

P.V. n° 950.410

Classification internationale :



1.384.652

C 08 f

**SERVICE****de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE****Procédé de malaxage d'additifs dans des matières thermoplastiques.**Société dite : **IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED** résidant en Grande-Bretagne.**Demandé le 11 octobre 1963, à 16<sup>h</sup> 54<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 30 novembre 1964.

*(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 2 de 1965.)**(2 demandes de brevets déposées en Grande-Bretagne les 12 octobre 1962 et 20 septembre 1963, sous le n° 38.697/1962, au nom de la demanderesse.)*

La présente invention concerne un procédé de malaxage perfectionné dit mixtionnage, en particulier pour mixtionner des matières thermoplastiques synthétiques.

Par l'expression « mixtionnage » la demanderesse désigne le mélange d'additifs dans une matière thermoplastique synthétique par un procédé qui consiste à mastiquer le mélange pendant que la matière thermoplastique synthétique est à l'état fondu ou ramolli par la chaleur.

La présente invention se propose de fournir un procédé de mixtionnage d'additifs dans des matières thermoplastiques synthétiques de façon à obtenir un produit homogène, le procédé pouvant être mis en œuvre continuellement en un seul stade et étant destiné à être incorporé dans des procédés connus utilisés pour la fabrication de matières thermoplastiques synthétiques.

Suivant la présente invention, un procédé de mixtionnage d'additifs dans des matières thermoplastiques synthétiques normalement solides consiste à admettre la matière thermoplastique synthétique dans une extrudeuse, à injecter une solution ou dispersion du ou des additifs dans un milieu véhicule volatil inerte sur le trajet de la matière thermoplastique synthétique dans l'extrudeuse, en contraignant ainsi la solution ou dispersion additive à se mélanger avec la matière thermoplastique synthétique fondue; à permettre l'élimination d'à peu près la totalité du milieu véhicule volatil inerte à mesure que la matière passe à travers l'extrudeuse; et à extruder la matière mélangée à travers un ou des orifices appropriés.

Les extrudeuses appropriées pour la mise en œuvre du procédé de l'invention comprennent celles munies de zones d'extraction sous vide, qui sont bien connues en pratique; l'une de ces machines est décrite dans le brevet britannique n° 836.133 du 3 janvier 1957.

On introduit la solution ou la dispersion en un

point situé le long du cylindre de l'extrudeuse avant la zone d'évaporation, de préférence en un point situé au-delà de celui où la matière thermoplastique est fondue, et de préférence de façon que le véhicule volatil ne puisse pas s'échapper de façon à revenir vers la poche d'admission de l'extrudeuse pour la matière thermoplastique.

Par l'expression « additifs » utilisée dans la présente demande, la demanderesse désigne des matières comme des colorants, des pigments, des anti-oxydants, des stabilisants, des charges, des agents de glissement, des agents antistatiques, des agents empêchant la prise en masse, des plastifiants, ainsi que d'autres substances comme les caoutchoucs, par exemple sous forme de latex, et autres matières polymères qui sont couramment utilisées en vue d'être mélangées dans la matière thermoplastique synthétique pour conférer une propriété voulue à la composition. Le procédé de l'invention est particulièrement utile pour incorporer dans la matière thermoplastique synthétique des matières solides finement divisées en les ajoutant sous forme d'une dispersion aqueuse. Il est particulièrement utile pour incorporer des additifs, en particulier des pigments qui sont normalement difficiles à disperser dans des polymères thermoplastiques organiques, par exemple pour incorporer un noir de carbone dans du polythène.

Comme matières thermoplastiques synthétiques auxquelles on peut avoir recours pour le procédé de l'invention, on peut citer par exemple les polymères et copolymères d'oléfines, en particulier le polythène, le polypropylène et le poly-4-méthyl-pentène-1; les polymères et copolymères d'oléfines halogénées, par exemple le polytétrafluoroéthylène; les polymères et copolymères des composés vinyliques, par exemple le chlorure de polyvinyle, l'acétate de polyvinyle, les copolymères de chlorure de vinyle et de chlorure de vinylidène et les polymères de styrènes et de styrènes substitués; les polymères

65 2191 0 73 034 3 ◆

**Prix du fascicule : 2 francs****BEST AVAILABLE COPY**

formés à partir des esters d'acides acryliques et d'acides acryliques substitués; par exemple, le polyméthacrylate de méthyle; les polyamides comme celle connue et vendue sous le nom « Nylon »; des polyesters linéaires comme le téréphtalate de polyéthylène; des polycarbonates, des dérivés de la cellulose et des polymères d'oxyméthylène.

Comme milieux véhicules volatils inertes appropriés, on peut citer ceux qui permettent de former facilement une solution ou dispersion stable de l'additif sans provoquer des effets défavorables sur la matière thermoplastique ou l'additif. Ils doivent être également capables d'être extraits à partir de la matière thermoplastique fondue par des moyens comme une zone d'extraction sous vide de l'extrudeuse.

Comme milieux véhicules inertes auxquels on peut avoir recours dans le procédé de l'invention, on peut citer par exemple l'eau, l'éthylène glycol, des huiles blanches, le trichloroéthylène et tout autre solvant courant ou milieu de dispersion comme des hydrocarbures aliphatiques ou aromatiques, des alcools, la méthyl éthyl cétone, l'acétone et les hydrocarbures halogénés. On peut utiliser plus d'un milieu véhicule. Il est préférable que le milieu véhicule soit ininflammable afin de diminuer les risques d'incendie et, en raison de sa disponibilité l'eau constitue le milieu véhicule préféré.

La dispersion de l'additif contient de préférence un agent tensio-actif pour empêcher la floculation; ceci est particulièrement nécessaire lorsqu'on utilise l'eau. Lorsque l'additif est un noir de carbone ou autre pigment, on utilise en général une quantité de l'agent de dispersion comprise entre 0,1 et 30 % du poids du pigment.

La demanderesse a trouvé qu'on obtient une dispersion particulièrement bonne de l'additif dans la matière thermoplastique, en particulier en appliquant le procédé pour ajouter le noir de carbone ou autres pigments au polythène, si l'agent tensio-actif utilisé est :

a. Un agent de dispersion non-ionique qui est un condensat d'oxyde d'éthylène avec un alcool, un phénol, une amine, une amide, ou un acide; ou

b. Un composé représenté par la formule  $(BH)_nA$ , où  $H_nA$  est un acide carboxylique, B est un composé basique qui est volatil dans les conditions régnant dans l'extrudeuse, et  $n$  est un nombre entier.

Les condensats d'oxyde d'éthylène particulièrement efficaces pour être utilisés dans la présente invention comprennent par exemple : le condensat d'une mole de nonyl phénol avec 9,5 moles d'oxyde d'éthylène; le condensat d'une mole d'acide stéarique avec 40 moles d'oxyde d'éthylène; et le condensat d'une mole de coco amine avec 15 moles d'oxyde d'éthylène. De nombreux autres condensats d'oxyde d'éthylène viendront évidemment à l'esprit des spé-

cialistes, comme ceux décrits dans l'ouvrage « Systematic Analysis of Surface Active Agents » de Rosen et Goldsmith, « Interscience » 1960.

A partir du second groupe préféré des agents de dispersion, on obtient une dispersion particulièrement bonne d'un pigment dans un polymère lorsque l'agent de dispersion est un sel d'ammonium ou de morpholine, par exemple le stéarate de morpholine ou le stéarate d'ammonium. Comme autres exemples de ces sels on peut citer les sels d'ammonium ou de morpholine des acides gras polybasiques comme « Empol » (Marque déposée), des acides gras polymères, ou « Dimac » S (Marque déposée), un acide dimère.

Pour préparer les dispersions aqueuses pour les utiliser dans la présente invention, il suffit de suivre la pratique bien connue en pratique; par exemple on peut utiliser un ensemble de dispersion à ultrasons ou un appareil du type décrit dans le brevet britannique n° 911.825, du 22 mai 1959.

La teneur en pigment de la dispersion est de préférence telle qu'on peut pomper la dispersion dans l'extrudeuse pour obtenir un composé uniformément coloré de la teneur en pigments voulue. La teneur optimum en pigment de la dispersion varie d'un pigment à l'autre, d'un véhicule à l'autre, d'un agent de dispersion à l'autre, et peut être déterminée par expérience pour un cas particulier quelconque.

On peut facilement régler la vitesse d'injection de la solution ou de la dispersion de l'additif pour maintenir une composition constante du composé final. En utilisant une concentration faible appropriée de l'additif dans le véhicule, on peut maintenir la composition du composé final, si elle présente une faible teneur en additif, dans d'étroites limites en utilisant un équipement normal d'injection et de dosage. Pour l'addition d'un noir de carbone ou autres pigments à des matières thermoplastiques, on injecte habituellement la dispersion dans l'extrudeuse en des quantités telles que le composé noir ou coloré contienne jusqu'à 5 % du pigment; toutefois, on peut incorporer une proportion supérieure de pigment si on le désire.

Une partie du milieu véhicule peut apparaître à l'endroit de la poche d'admission de l'extrudeuse, auquel cas il peut être facilement enlevé; toutefois, on l'évite normalement si l'on injecte l'additif dans la matière thermoplastique fondue comme décrit ci-dessus. La totalité ou la majeure partie du véhicule est entraînée vers l'avant, vers la zone d'évaporation, où il peut être éliminé et la masse fondue ainsi obtenue, contenant l'additif, est extrudée d'une façon normale et sans bulles.

Le procédé décrit ci-dessus assure la production d'une composition polymère dans laquelle le pigment ou autre additif est réparti finement et régulièrement dans l'ensemble du polymère. D'autres avantages par rapport aux procédés précédemment

connus résident dans le fait qu'on peut l'incorporer dans des procédés classiques pour granuler ou fabriquer des matières thermoplastiques en utilisant une extrudeuse, en permettant ainsi le mixtionnage « à la chaîne » d'additifs dans la matière, indépendamment du fait qu'elle soit admise pour être traitée sous forme granulaire ou fondue. Ainsi, par exemple, on peut incorporer le procédé dans un procédé d'extrusion d'une feuille, des procédés de fabrication de tubes, d'enduisage de fils métalliques, d'enduisage de papiers, de moulage par injection ou de moulage par soufflage. Le procédé convient en particulier pour un procédé d'extrusion par admission d'une masse fondue dans lequel on peut obtenir la matière thermoplastique fondue directement de l'installation de fabrication, attendu que dans ce cas on évite plusieurs stades de traitement de la matière; ainsi, par exemple, il est particulièrement utile pour homogénéiser, mixtionner et granuler le polythène fondu reçu directement du réacteur de polymérisation.

Les exemples suivants sont donnés en outre à titre illustratif et non limitatif de l'invention, et toutes les parties sont en poids.

*Exemples 1 à 5.* — On a préparé des dispersions aqueuses de pigments contenant un agent de dispersion comme représenté sur le tableau en utilisant un appareil du type décrit dans le brevet britannique n° 911.925 précité. Lorsqu'on les examine au microscope à un grossissement de 400 fois, des particules de pigments individuelles ne sont pas visibles dans les dispersions. On a utilisé chaque dispersion pour fournir un composé de polythène par le procédé suivant.

On a extrudé un Polythène ayant un Indice d'Ecoulement à l'état fondu de 2 (comme mesuré par la méthode ASTM D1238/52T) à partir d'une extrudeuse de Shaw de 50 mm, reliée à l'atmosphère, en utilisant un système d'extraction sous vide classique pour éliminer le véhicule. Une vis du type pour « Nylon » ayant un rapport de compression de 4 : 1 et un rapport L/D de 16 : 1 était suivie après l'évent d'une vis effilée ayant un rapport de compression de 1,75 : 1 et un rapport L/D de 17 : 1 et d'une filière à cordon classique. La température du polythène dans la zone de décompression était de 180 °C. On a pompé la dispersion de pigment dans le polythène fondu à l'encontre d'une contre-pression comprise entre 42 et 70 kg/cm<sup>2</sup>. On a réglé les vitesses d'extrusion et d'injection de la dispersion du pigment de façon à obtenir des composés contenant 1,25 % de noir de carbone, ou 1 % d'un autre pigment, à raison de 6,35 à 12,70 kg par heure et de façon à obtenir un bon cordon.

On a examiné des échantillons des composés ainsi obtenus, représentés sur le tableau, sous forme de tranches coupées au microtome d'une épaisseur de 0,025 mm à un grossissement de 200 fois, comme

indiqué par la Norme britannique 2782 : « Method Testing Plastics » : Partie 5 : 1958 : Method 510 A, et on les a comparés quant à la qualité de dispersion avec la figure 1 de la Norme britannique 1972 : 1961 : Norme pour une Conduite en Polythène (Type 425) pour les Installations d'Eau Froide.

Dans les exemples 1 à 4 du tableau, la qualité de la dispersion du composé de polyéthylène à blocs à 1,25 % était comprise dans la norme, en tenant compte de la teneur en pigment des exemples en comparaison de celle de la norme.

Le composé bleu à 1 % de l'exemple 5 a été estimé quant au nombre et à la dimension des agglomérés, en comparaison de ceux observés dans la norme susmentionnée, et il a été estimé comme répondant à la spécification.

(Voir tableau, page suivante)

*Exemple 6.* — On a dispersé 20 parties du noir de carbone « Kosmink » dans 100 parties d'eau avec 5 parties d'un condensat d'une mole de nonyl phénol avec 9,5 moles d'oxyde d'éthylène, en utilisant un appareil du type décrit dans le brevet britannique n° 911.925 précité.

On a extrudé le polythène de grande densité « Rigidex », type 9, à partir d'une extrudeuse de Shaw de 50 mm communiquant avec l'atmosphère utilisant un système d'extraction sous vide classique. Une vis du type pour « Nylon » ayant un rapport de compression de 5 : 1 et un rapport L/D de 16 : 1 était suivie par un dispositif mélangeur à turbine comme décrit dans le brevet britannique n° 787.764, avant l'évent, et l'évent était suivi par une vis effilée ayant un rapport de compression de 1,75 : 1 et un rapport L/D de 17 : 1 et une filière à cordon classique. La température du « Rigidex » dans la zone de décompression était de 218 °C. On a pompé la dispersion du pigment dans le « Rigidex » fondu à l'encontre d'une contre-pression de 140 kg/cm<sup>2</sup>. On a réglé les vitesses d'extrusion et d'injection de la dispersion du pigment de façon à produire un composé contenant 2,7 % de noir de carbone à raison de 10,89 kg par heure, et de façon à obtenir un bon cordon. La dispersion du noir de carbone dans le composé répond à la Norme britannique 1972 : 1961, figure 1.

Le copolymère « Rigidex » type 12 a été transformé d'une façon analogue en un composé noir à 2,8 %, qui correspondait également à la norme de dispersion.

*Exemple 7.* — On a admis du polypropylène « Propathène » LWP 31 dans l'extrudeuse communiquant avec l'atmosphère décrite dans l'exemple 6, et on a injecté la même dispersion aqueuse à 20 % de noir de carbone « Kosmink » dans le polymère fondu. On a obtenu un composé noir contenant 2,9 % de noir de carbone, qui répond à la norme établie par la norme britannique 1972 : 1961 : figure 1.

TABLEAU

	Exemple				
	1	2	3	4	5
Pigment .....	Noir de carbone «Kosmos» 2.	Noir de carbone «Kosmos» 2.	Noir de carbone «Kosmos» 2.	Noir de carbone «Kosmos» 2.	Pigment de chlorophthalocyanine de cuivre, 4 % de teneur en CL.
Agent de dispersion .....	1 condensat d'une mole de nonyl phénol et de 9,5 moles d'oxyde éthylène.	Sel d'ammonium de l'acide gras «Empol» 1014.	Sel d'ammonium de l'acide gras «Dimac» S.	Condensat d'une mole d'acide stéarique et de 40 moles d'oxyde d'éthylène.	Stéarate de morpholine.
L'agent de dispersion par rapport au pigment, %.	14	10	10	14	15
Pigment dans la dispersion, %.	20	20	20	18,9	13,3
Pigment dans le composé, %.	1,25	1,25	1,25	1,25	1,0

*Exemple 8.* — On a préparé une dispersion à 20 % de bioxyde de titane dans l'heptane au moyen d'un appareil du type décrit dans le brevet britannique n° 911.925 précité. On a stabilisé la dispersion par le procédé de la demande de brevet britannique n° 35752/61 en utilisant 3 % (du poids du dioxyde de titane) d'un copolymère de greffe comprenant une ossature de polyméthacrylate de lauryle et des chaînes latérales de polyméthacrylate de méthyle contenant une faible proportion d'acide méthacrylique.

On a extrudé un polythène ayant un indice d'écoulement à l'état fondu de 2 à partir d'une extrudeuse de Shaw de 50 mm communiquant avec l'atmosphère utilisant un système d'extraction classique. Une vis du type pour « Nylon » ayant un rapport de compression de 5 : 1 et un rapport L/D de 16 : 1 était suivie après l'évent d'une vis effilée ayant un rapport de compression de 1,75 : 1 et un rapport L/D de 17 : 1 et d'une filière à cordon classique. On a pompé le bioxyde de titane dispersé dans l'heptane dans le polythène fondu à l'encontre d'une contre-pression de 70 kg/cm<sup>2</sup> pour obtenir un composé de polythène blanc contenant 1 % en poids de bioxyde de titane. On a examiné des tranches découpées au microtome par la méthode utilisée pour les exemples 1 à 4. Lorsqu'on a comparé la dispersion avec la norme de référence quant au nombre et à la dimension des agglomérés, et compte tenu des teneurs relatives en pigment, il

s'est avéré qu'on a obtenu une très bonne dispersion.

*Exemple 9.* — On a préparé une dispersion à 10 % du noir de carbone de four à haute attrition « Kosmos » 60 dans l'heptane à l'aide de l'appareil du type décrit dans le brevet britannique n° 911.925 précité. On a stabilisé la dispersion par le procédé décrit dans la demande de brevet britannique n° 35752/61 précitée en utilisant 15 % (du poids du noir de carbone) d'un copolymère de greffe comprenant une ossature de polyméthacrylate de lauryle et des chaînes latérales de polyméthacrylate de méthyle contenant une faible proportion d'acide méthacrylique.

On a injecté cette dispersion dans une extrudeuse communiquant avec l'atmosphère, analogue à celle décrite dans les exemples 1 à 4, à travers laquelle on a fait passer du polyméthacrylate de méthyle (« Diakon » MG), en un point où le polymère est fondu et à l'encontre d'une contre-pression de 56 kg/cm<sup>2</sup>. On a réglé les vitesses d'extrusion et d'injection de façon à produire des composés contenant 2,0 % de noir de carbone au taux de 14,06 kg/par heure. En utilisant la méthode d'estimation du composé décrite dans les exemples 1 à 4, le composé obtenu s'est avéré correspondre à la norme.

*Exemple 10.* — On a incorporé la dispersion à 20 % de bioxyde de titane dans l'heptane de l'exemple 6 dans le polyméthacrylate de méthyle (« Diakon » MG) par le procédé décrit dans l'exemple 9.

On a préparé un composé blanc à 2,4 % et l'examen de tranches découpées au microtome a révélé que le titane est parfaitement dispersé.

*Exemple 11.* — On a injecté la dispersion du noir de four à haute attrition « Kosmos » 60 dans l'heptane, décrite dans l'exemple 9, dans du « Nylon » fondu (« Maranyl A 100 ») dans l'extrudeuse communiquant avec l'atmosphère décrite dans cet exemple, pour obtenir un composé de « Nylon » noir à 5,7 %. On a examiné les tranches découpées au microtome et on a trouvé que la dispersion du noir de carbone dans le composé de « Nylon » correspond à la norme lorsqu'on l'estime à l'aide de la même norme que celle utilisée pour les exemples 1 à 4.

*Exemple 12.* — On a répété les opérations du procédé de l'exemple 7, excepté qu'on a utilisé un mélange préalable du chlorure de polyvinyle avec un stabilisant normal au lieu du polypropylène. On a obtenu un composé avec 0,25 % en poids environ de noir de carbone. On a trouvé de nouveau que la dispersion de noir de carbone dans le polymère correspond parfaitement à la norme.

#### RÉSUMÉ

A. Procédé de mixtionnage d'additifs dans des matières thermoplastiques synthétiques normalement solides, caractérisé par les points suivants, séparément ou en combinaisons :

1° Il consiste à admettre la matière thermoplastique synthétique dans une extrudeuse, à injecter une solution ou dispersion du ou des additifs dans un milieu véhicule volatil inerte sur le trajet de la matière thermoplastique synthétique dans l'extrudeuse, en contraignant ainsi la solution ou la dispersion de l'additif à se mélanger avec la matière thermoplastique synthétique fondue, à permettre l'élimination d'à peu près la totalité du milieu véhi-

cule volatil inerte à mesure que la matière passe à travers l'extrudeuse, et à extruder la matière mélangée à travers un ou des orifices appropriés;

2° On injecte la solution ou la dispersion sur le trajet de la matière thermoplastique synthétique en un point situé au-delà de celui où la matière thermoplastique est fondue;

3° L'additif est un pigment;

4° L'additif est un noir de carbone;

5° On injecte l'additif en dispersion aqueuse;

6° La dispersion contient un agent tensio-actif;

7° L'agent tensio-actif est un condensat d'oxyde d'éthylène avec un alcool, un phénol, une amine, une amide ou un acide;

8° L'agent tensio-actif est un composé représenté par la formule  $(BH)_nA$ , ou  $H_nA$  est un acide carboxylique, B est un composé basique qui est volatil dans les conditions régnant dans l'extrudeuse, et  $n$  est un nombre entier;

9° L'agent tensio-actif est un sel d'ammonium ou de morpholine;

10° La matière thermoplastique synthétique est une polyoléfine;

11° La matière thermoplastique synthétique est le polythène, ou le polypropylène, ou le polyméthacrylate de méthyle, ou le « Nylon », ou le téréphtalate de polyéthylène, ou le polystyrène, ou le chlorure de polyvinyle.

B. Composition caractérisée en ce qu'elle comprend une matière thermoplastique synthétique normalement solide, mixtionnée avec un additif, et obtenue par un procédé suivant le paragraphe A ou tout autre procédé équivalent.

Société dite :

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED

Par procuration :

SIMONNOT, RINUY & BLUNDELL